

MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per Invenzione Industriale

N.
MI2000 A 002775

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, li

21 MAR 2001

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Ing. DI CARLO

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **SNAMPROGETTI S.p.A.**

Residenza **S.DONATO MILANESE - V.le A.De Gasperi, 16**

2) Denominazione

Residenza

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **GENNARI MARCO e ALTRI**

cod. fiscale **07562850151**

denominazione studio di appartenenza **ENITECNOLOGIE S.p.A. - BREVETTI E LICENZE**

via **F. MARITANO**

n. **26**

città **S.DONATO MILANESE**

cap **20097**

(prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n. **FO2G**

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl)

gruppo/sottogruppo

"PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐

NO ☐

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1)

3)

2)

4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1)

NESSUNA

2)

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

**SI PREGA DI ACCETTARE LE DICITURE POSTE SUI DISEGNI UTILI ALLA
COMPRESIONE DEGLI STESSI**

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **2** **PROV** n. pag. **36**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2) **2** **PROV** n. tav. **05**

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3) **1** **RIS**

~~documento di riferimento~~ riferimento procura generale

Doc. 4) **1** **RIS**

designazione inventore

Doc. 5) **0** **RIS**

documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6) **0** **RIS**

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7) **0**

nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire

565.000.- (Cinquecentosessantacinquemila.-)

obbligatorio

COMPILATO IL **20/12/2000**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

IL MANDATARIO Dr. MARCO GENNARI

CONTINUA SI/NO **NO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

15
codice

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2000A 002775

Reg. A.

L'anno millenovecento

DUEMILA

il giorno

VENTUNO

del mese di

DICEMBRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROSANTE

IL DEPOSITANTE

Giulio A. ...

dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROSANTE

M. CORTONESI

ONE CON DISEGNO PRINCIPALE DESCRIZIONE
M12000 ACC 2775

REG. A

DATA DI DEPOSITO

2/12/2006

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

$\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6}$

D. TITOLO

"PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO"

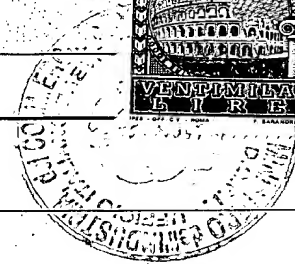
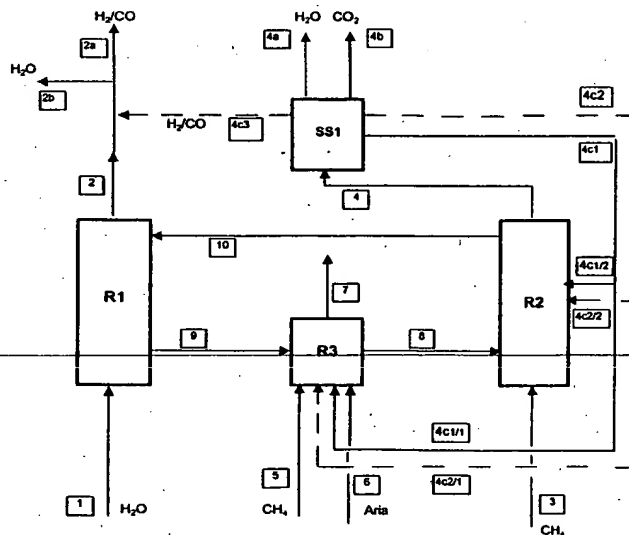
L. RIASSUNTO

- ossidazione di un solido in una prima zona di reazione: produzione di H_2 o di CO a seconda del composto ossidante;
- passaggio della forma ossidata del solido ad una successiva zona di reazione in cui avviene la riduzione del solido per reazione dello stesso con un idrocarburo: combustione dell'idrocarburo con formazione di CO_2 , H_2O e sottoprodotti di combustione incompleta;
- recupero della forma ridotta del solido e sua alimentazione alla successiva zona di reazione;
- invio della fase gassosa prodotta durante la riduzione del solido ad una opportuna sezione di separazione che permette la separazione più o meno completa dei prodotti di combustione completa (CO_2 e H_2O) dall'eventuale idrocarburo non convertito e dai sottoprodotti di combustione incompleta eventualmente formati;
- eventuale riciclo della suddetta corrente gassosa costituita alla zona di reazione in cui avviene la riduzione dell'ossido e/o a una ulteriore zona di reazione, onde conseguire il completamento della conversione della suddetta corrente a prodotti di combustione completa (CO_2 e H_2O)
- eliminazione dal ciclo dei prodotti di combustione completa (CO_2 e H_2O) provenienti dalla sezione purificazione.



M. DISEGNO

Figura 4



MM

“Processo per la produzione di idrogeno”

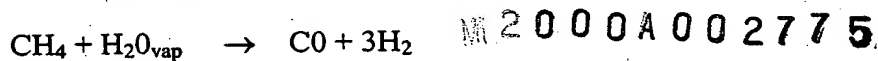
Snamprogetti S.p.A.-Viale De Gasperi, 16 – 20097 S. Donato Milanese - MI

Descrizione

La presente invenzione ha per oggetto un processo per la produzione di idrogeno che consiste fondamentalmente nel sottoporre ad ossidazione un solido e nel trattare la forma ossidata così prodotta con un idrocarburo: la reazione globale porta alla formazione di idrogeno o di specie facilmente trasformabili in idrogeno, nonché di CO₂ che viene ottenuta in una corrente ad alta concentrazione, che può essere eliminata in giacimenti esausti o sottooceano.

E' noto che l'idrogeno si forma come prodotto di numerose reazioni chimiche, alcune delle quali servono per la sua preparazione. Nei processi industrialmente più interessanti, si parte dagli idrocarburi o dal carbone. L'idrogeno si ottiene dagli idrocarburi per mezzo di vari processi di pirolisi, di cracking e, sostanzialmente, in raffineria da reforming catalitico, oppure in petrolchimica dai gas di sintesi (CO+H₂), prodotti a loro volta per reazione di idrocarburi liquidi o gassosi con vapore (steam reforming) o con ossigeno (ossidazione parziale).

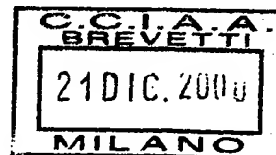
La reazione di steam reforming del gas metano



M 2000A 002775

è endotermica e viene generalmente realizzata a temperature molto elevate.

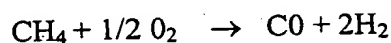
Il primo stadio di reforming è seguito dall'immissione di vapore per gli stadi di shift conversion (alta e bassa temperatura), dalla decarbonatazione mediante lavaggio, nonché dalla successiva purificazione di H₂, da CO residuo, per metanazione. Negli impianti più avanzati, dopo il primo stadio di shift conversion (ad alta temperatura), una unità PSA (Pressure Swing Adsorption) permette la separazione diretta di H₂.



M/M

L'efficienza ed i costi di investimento di un impianto per la produzione di H_2 sono influenzati principalmente dal rapporto H_2O/CH_4 , dalla temperatura di uscita dello stadio di reforming (800-900 °C), dalla configurazione della sezione di shift conversion, dal preriscaldamento dell'aria e dall'efficienza dell'unità di PSA.

L'ossidazione parziale diretta del metano a gas di sintesi



può avvenire anche a temperatura modesta ma tuttavia la selettività della reazione, difficile da controllare per l'inevitabile presenza della reazione di combustione completa, ne ostacola l'applicazione industriale.

Si sta ora affermando un processo che prevede la combustione del metano a CO_2 e H_2O contemporaneamente alla reazione di reforming di CH_4 , che non ha reagito, con H_2O e CO_2 (autothermal reforming), così che la esotermicità di una reazione sia bilanciata dalla endotermicità dell'altra. In questo ultimo caso, lo svantaggio è però l'impiego di ossigeno puro per la combustione del metano, che richiede la gestione di un'unità criogenica ausiliaria per la separazione dell'ossigeno dall'aria.

Lo stato dell'arte che illustra quanto detto è ampio, e si fa qui riferimento alla parte introduttiva del brevetto statunitense n. 4.888.131, quale indice e sommario dello stesso.

L'importanza di H_2 , è noto, sta nel fatto che tale gas trova impiego sia nel settore della raffinazione del petrolio (hydrocracking, hydrotreating), sia in petrolchimica (sintesi di MeOH, DME, NH_3 , idrocarburi via Fischer-Tropsch).

Il processo di riformulazione delle benzine in atto, e le specifiche più stringenti sulla qualità dei prodotti e sul contenuto di zolfo nel diesel provocheranno da

M

parte delle raffinerie una richiesta sempre crescente in H_2 . Inoltre, aumenta l'interesse per l'impiego di idrogeno quale vettore energetico per le sue potenziali caratteristiche di "combustibile pulito", dal momento che non determina emissioni nocive, né produce CO_2 .

La Richiedente ha ora trovato una soluzione tecnologicamente avanzata ed industrialmente realizzabile per la produzione da acqua e gas naturali di idrogeno ad elevata purezza, e con trasformazione del carbonio dell'idrocarburo sostanzialmente in CO_2 in una corrente ad alta concentrazione priva di inerti.

Caratteristica del procedimento è quella di produrre gas in zone separate in modo da non essere vincolati alle concentrazioni di equilibrio termodinamico o vincolati all'impiego di elevate temperature per la conversione del metano, ritenute condizioni necessarie secondo gli insegnamenti dell'arte nota.

Forma infatti oggetto della presente invenzione un processo per la produzione di idrogeno che si basa sull'uso di un solido ossido-riducente che, per passaggio fra due zone di reazione, si riduce in presenza di un opportuno idrocarburo in una di queste e viene riossidato da un opportuno agente nell'altra, con formazione della forma ridotta dell'agente ossidante.

Caratteristica ulteriore del processo secondo l'invenzione è l'impiego di H_2O e CO_2 quali agenti ossidanti del solido. Questo, a sua volta, si caratterizza per il fatto di poter esistere in almeno due forme, una più ridotta ed una più ossidata, che si differenziano essenzialmente per il contenuto di ossigeno e per il fatto di passare ciclicamente dalla forma più ridotta alla forma più ossidata in modo reversibile.


Secondo la presente invenzione, idrogeno viene pertanto ottenuto mediante un processo che prevede le seguenti operazioni:

- ossidazione di un solido in una prima zona di reazione
- passaggio della forma ossidata del solido in una zona di reazione nella quale si alimenta un idrocarburo, e reazione della stessa con tale idrocarburo
- recupero della forma ridotta del solido e sua alimentazione alla prima zona di reazione.

Il processo può prevedere anche altre operazioni, in funzione dei livelli di conversione e delle selettività delle reazioni coinvolte; idrogeno viene pertanto ottenuto mediante un processo che prevede le seguenti operazioni:

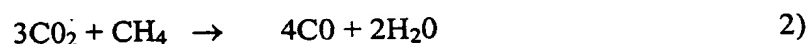
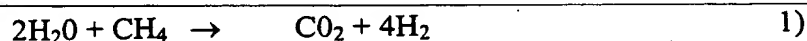
- ossidazione di un solido in una prima zona di reazione: produzione di H_2 o di CO a seconda del composto ossidante;
- passaggio della forma ossidata del solido ad una successiva zona di reazione in cui avviene la riduzione del solido per reazione dello stesso con un idrocarburo: combustione dell'idrocarburo con formazione di CO_2 , H_2O e sottoprodotti di combustione incompleta;
- recupero della forma ridotta del solido e sua alimentazione alla successiva zona di reazione;
- invio della fase gassosa prodotta durante la riduzione del solido ad una opportuna sezione di separazione che permette la separazione più o meno completa dei prodotti di combustione completa (CO_2 e H_2O) dall'eventuale idrocarburo non convertito e dai sottoprodotti di combustione incompleta eventualmente formati;
- eventuale riciclo della suddetta corrente gassosa costituita alla zona di reazione in cui avviene la riduzione dell'ossido e/o a una ulteriore zona di reazione, onde conseguire il completamento della conversione della suddetta



- 
- corrente a prodotti di combustione completa (CO_2 e H_2O)
- eliminazione dal ciclo dei prodotti di combustione completa (CO_2 e H_2O) provenienti dalla sezione purificazione.

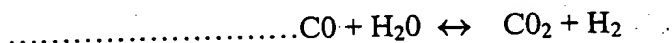
Mentre il solido ossido-riducente può essere scelto tra una molteplice gamma di composti, di cui il seguito della presente descrizione farà chiarezza, l'agente ossidante secondo il processo della presente invenzione può essere costituito da H_2O , CO_2 o miscela delle due; la riossidazione del solido con l'agente ossidante può essere effettuata in uno stadio o attraverso più stadi, comprendendo oltre ai suddetti agenti ossidanti, anche l'impiego di O_2 , aria o aria arricchita in almeno uno degli stadi previsti. Qualora l'agente ossidante non fosse convertito completamente nella prima zona di reazione, la fase gassosa prodotta da tale zona di reazione può essere inviata ad un treno di raffreddamento e separazione con recupero e ricircolo dell'agente ossidante non convertito alla medesima zona di reazione.

Senza avere la pretesa di entrare nei meccanismi delle varie reazioni coinvolte nel processo secondo la presente invenzione, e, naturalmente, senza che quanto segue venga inteso come limitativo degli scopi della stessa, gli schemi globali (insieme delle varie reazioni di ossido-riduzione) delle trasformazioni realizzate procedendo con le suddette operazioni possono essere rappresentate come segue, con riferimento, all'impiego, quali agenti ossidanti, a H_2O e CO_2 , rispettivamente, e di metano quale idrocarburo alimentato alla zona di riduzione summenzionata.



Nel primo caso si ha produzione diretta di idrogeno, mentre nel secondo si do-

vrà ricorrere alle tecnologie tradizionali che permettono, in maniera semplice ed efficace, di utilizzare CO per la preparazione di idrogeno: ad esempio, mediante una o più stadi di shift conversion

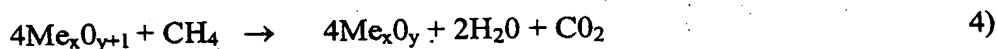
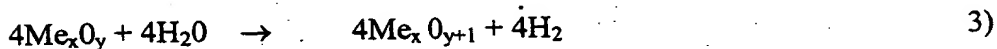


seguiti da purificazione di H₂, secondo le procedure già descritte.

In entrambi i casi menzionati, 1) e 2), il processo si presenta endotermico, per cui risulta vantaggioso che il processo per la preparazione di idrogeno preveda, oltre alle tre operazioni prima descritte, uno stadio intermedio per la fornitura del calore necessario.

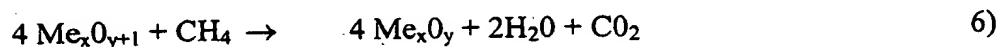
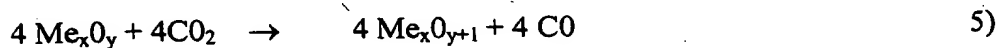
Ancora riferendoci, a scopo puramente esemplificativo, agli schemi reattivi delle trasformazioni che presumibilmente accadono nelle singole zone di reazione, i surriportati schemi, 1) e 2), possono essere espressi come risultato dalle seguenti reazioni:

nel caso di impiego di H₂O come ossidante e di ossidi quali solidi redox:



Me rappresentando l'elemento o gli elementi ossidoriducanti presenti nel solido x e y essendo correlati alla valenza e allo stato di ossidazione di questo stesso Me, con $x \geq 1$ e $y \geq 0$.

Nel caso di impiego di CO₂ come ossidante:



valendo le stesse suddette considerazioni per Me, x, ed y.

Il passaggio della forma ossidata del solido, da 3 a 4 (o da 4 a 3) e da 5 a 6 (o da 6 a 5) rispettivamente, verrà allora realizzato attraverso una opportuna for-

M

nitura di calore che costituisce pertanto operazione essenziale del processo per la produzione di idrogeno secondo la presente invenzione: il calore può così essere fornito in via diretta, o in via indiretta, e sarà l'esperienza dell'uomo dell'arte a decidere quale specifica procedura adottare, ogni scelta rientrando naturalmente nel significato e negli scopi della presente invenzione.

Il calore può essere fornito tramite combustione di parte dell'idrogeno formato, ovvero per combustione di metano o di altri idrocarburi o addirittura sfruttando il calore che si sviluppa per ulteriore ossidazione del solido con aria.

Vantaggiosamente, parte o tutto, il calore può essere fornito in una zona di reazione separata tramite combustione con ossigeno molecolare (O_2) più o meno diluito, dei prodotti di combustione parziale e degli eventuali idrocarburi non convertiti presenti nella corrente gassosa uscente dalla zona di reazione dove il solido viene ridotto.

Sarà ancora l'esperienza dell'uomo dell'arte a suggerire ed indicare le condizioni ottimali per la realizzazione dello stesso, in funzione anche delle reazioni su cui fondare il processo per la preparazione di idrogeno secondo la presente invenzione.

L'esercizio della sezione separazione, quando presente, comporta significativi vantaggi e più in particolare permette di : a) non dover necessariamente conseguire conversioni e selettività elevatissime nella combustione dell'idrocarburo nella seconda zona reattiva con conseguente ampliamento della rosa di solidi ossido-riducenti impiegabili; b) esercire l'intero loop in campi di temperatura

relativamente ristretti, quindi con limitate problematiche di scambio termico fra le diverse zone, ed esercizio della seconda zona reattiva a livelli di temperatura relativamente modesti; c) utilizzare CO e/o H_2 in alternativa all'idrocarburo

come agente riducente del solido ossido-riducente e quindi facilitare l'operazione di riduzione in gioco; d) disporre di una corrente di CH_4 e/o H_2 e/o CO utilizzabile come combustibile per la terza zona reattiva e/o per produrre E. E., via un opportuno sistema turbina a gas/generatore E.E. o combustore/produzione di vapore/turbina a vapore/generatore E.E.L'idrocarburo che viene alimentato alla zona di reazione nella quale il solido viene ridotto, può essere scelto tra più specie appartenenti a questa classe di composti: particolare enfasi conviene che si ponga sull'impiego di idrocarburi alifatici e particolarmente di metano e gas naturale anche se altri e diversi riducenti possono essere adatti allo scopo, come ad esempio effluenti (waste gas) di impianti chimici.

Solidi impiegabili, a loro volta, sono quelli che, comprendendo almeno un elemento Me, sono contraddistinti dal fatto che Me è scelto tra gli elementi che possiedono almeno due diversi stati di ossidazione, stabili nelle condizioni di reazione, che si differenziano per il contenuto di ossigeno e per il fatto di essere in grado di passare ciclicamente dalla forma più ridotta alla forma più ossidata, e viceversa, cioè in grado di sottostare ad un processo di ossidoriduzione. E' risultato vantaggioso l'impiego di solidi contenenti elementi rispondenti alla formula Me_xO_y , nella quale Me, x e y hanno i significati già visti nel corso della presente descrizione.

Sono utilizzabili solidi contenenti uno o più elementi con le caratteristiche sopra menzionate, e sono impiegabili come tali o in miscela con altri elementi che non sono soggetti a reazioni di ossidoriduzione; la fase reattiva così otte-

nuta a sua volta è impiegabile come tale o opportunamente dispersa o supportata su composti quali silice, allumina, o altri ossidi puri come quello di magnesio, di calcio di cerio, di zirconio, di titanio, di lantanio, ma anche miscele

degli stessi.

In funzione dell'origine e dei procedimenti di purificazione con cui questi ossidi vengono prodotti, tipica è la presenza di terre rare, come praseodimio e terbio, nel caso dell'ossido di cerio o di lantanio, o di afnio nel caso dell'ossido di zirconio. Alcuni elementi che possono costituire il supporto o la fase disperdente, sono essi stessi soggetti a reazioni di ossidoriduzione, questo è il caso ad esempio del cerio e del praseodimio.

Nel solido possono essere presenti anche componenti minoritari, definiti promotori o attivatori, questi appartengono tipicamente alla classe dei metalli nobili, come Pt, Pd, Au e Rh, preferibilmente in quantità compresa fra 0.01 e 2 % in peso, o più in generale dei metalli di transizione, come ad esempio V, Cr, Mn, V, Ni, preferibilmente in quantità compresa fra lo 0.1 e 15 % in peso.

Gli elementi ossidoriducibili (Me) che possono essere presenti nei solidi da utilizzare nel processo secondo la presente invenzione sono preferibilmente scelti fra Ce, Pr, Ni, Fe, V, Mo, W, sotto forma di sali, ossidi o anidridi.

Tali elementi ossidoriducibili possono essere presenti come composti binari rispondenti alla formula



dove Me è uno o più elementi scelti tra Ce, Fe, W, Ni;

oppure come composti rispondenti alla formula




dove Me è uno o più elementi scelti fra: Ce, Pr, Co, Ni, Fe, , Mo e W,

dove Z è uno o più elementi scelti fra Ce, Zr, V e Mo.,

$x \geq 1$, $y \geq 0$ e $z \geq 1$.

Particolarmente vantaggioso risulta l'impiego di solidi contenenti come prin-

Handwritten mark: 

principale elemento ossidoriducibile il Fe, preferibilmente in quantità compresa fra il 20 ed il 60 % in peso. Il Fe, a sua volta, è preferito nel procedimento descritto, quando è presente nel solido come composto binario insieme al composto binario di cerio e/o ai composti ternari rispondenti alla formula (8) dove $Me = Fe$ e $Z = Ce$, più particolarmente $CeFeO_3$.

Particolarmente efficace come elemento promotore delle miscele di composti binari e ternari a base di Fe e Ce è il Cr. I composti ternari più utilizzati nel caso in cui $Me = Mo$, oppure $Me = V$ sono scelti fra $CoMoO_4$, $NiMoO_4$, $Fe_2(MoO_4)_3$, $(NiCo)MoO_4$, $Cr_2(MoO_4)_3$, $MnMoO_4$ e $Ce_2(MoO_3)_3$, $CoVO_x$, $FeVO_x$, $NiVO_x$ e $CrVO_x$.

Secondo una forma di realizzazione preferita, nel caso che nella prima zona di reazione si operi con H_2O , si provvede alla rimozione di idrogeno nel mentre si forma per evitare, nella fase di reazione con metano, la miscelazione di CO_2 e H_2 che potrebbe, con la formazione di CO/H_2O , ridurre la conversione; CO_2 che si forma si presenta in una corrente ad alta concentrazione completamente priva di azoto (o altri inerti), ed è quindi di semplice ed immediata eliminazione.

Nel caso di impiego di CO_2 quale ossidante, CO che si forma nella prima zona di reazione può essere utilizzato tal quale per usi chimici o venir utilizzato per la preparazione di idrogeno attraverso, come accennato, uno o più stadi di shift conversion con vapore.

Rientra anche nel significato e negli scopi della presente invenzione l'impiego, nella prima fase di ossidazione, di un agente ossidante costituito da una miscela

di H_2O e CO_2 , nel qual caso si ottiene gas di sintesi.

La sezione separazione può utilizzare tecniche di separazione differenti, come la condensazione frazionata, l'assorbimento selettivo gas-liquido, con assorbimento

11/11/11

bimento sia di tipo fisico e/o chimico, l'adsorbimento selettivo (gas-solido), con rigenerazione per effetto della temperatura o della pressione (TSA, PSA) e l'utilizzo di membrane.

Ulteriori dettagli saranno comprensibili dalla lettura della seguente sezione esemplificativa, con la quale si intende meglio illustrare l'invenzione senza tuttavia limitarne i campi.

Esempio 1

Con riferimento al disegno riportato in Figura 1, R1 ed R2 rappresentano rispettivamente la prima zona di reazione (produzione di H₂) e la seconda zona di reazione (riduzione dell'ossido con metano), mentre R3 rappresenta l'unità supplementare di sostegno termico in cui viene utilizzato idrogeno come combustibile (scambio di calore indiretto).

Nella prima zona di reazione (R1) viene alimentata acqua (linea 1) e si produce H₂ (linea 2). Alla seconda zona di reazione (R2) si alimenta metano (linea 3) e si ottengono i prodotti di combustione dello stesso: anidride carbonica ed acqua (linea 4). Nell'unità supplementare di sostegno termico (R3) si coalimentano idrogeno (linea 5) e aria (linea 6) e si ottiene H₂O ed azoto (linea 7).

Lo schema è completato dalle linee di trasporto che collegano le tre zone citate e che convogliano il solido ridotto uscente da R2 all'unità supplementare di sostegno termico R3 (linea 9), il solido riscaldato al reattore di produzione dell'idrogeno (linea 8) ed il solido ossidato nuovamente al reattore R2 (linea 10).

In linea di principio le reazioni ipotizzate ed i relativi calori di reazioni possono essere stimati come segue (The Thermodynamics of Organic Compounds - D.Stull, E Westrum):

in R1	$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2$	$\Delta\text{H} = 57.8 \text{ kcal/mole}$
in R2	$\text{CH}_4 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H} = -191.7 \text{ kcal/mole}$
in R3	$1/2 \text{ O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H} = - 57.8 \text{ kcal/mole}$
in R1	$\text{MeO}_x \Rightarrow \text{MeO}(x+1)$	$\Delta\text{H} = - X \text{ kcal/mole}$
in R2	$\text{MeO}(x+1) \Rightarrow \text{MeO}_x$	$\Delta\text{H} = X \text{ kcal/mole}$

dove X è una caratteristica legata alla natura chimica del solido. In base a proprietà termodinamiche note, come i calori di formazione della fase ossidata e della fase ridotta tra loro in equilibrio (Perry's Chem.Eng.Handbook), può essere identificata una lista di elementi e le tonalità termiche che competono alle ossidoriduzioni a cui sono soggetti, alcuni dei quali si riportano a titolo esemplificativo nella tabella 1 che segue.

Nella tabella 1 viene specificata la reazione che compete all'elemento ossidoriducete contenuto nel solido ed il calore di formazione delle due forme identificate in condizioni standard: forma ossidata (DH_{ox}) e forma ridotta (DH_{red}). E' noto che una miglior definizione del calore assorbito/generato dall'ossidoriduzione del solido dovrebbe comprendere anche la quantità di calore che compete alla variazione di capacità termica del solido a pressione costante per la variazione di temperatura indotta nella massa reagente; ma quest'ultima quantità di calore è normalmente modesta rispetto alla variazione di calore di formazione misurato in condizioni standard, di conseguenza DH° riportato in tabella 1 rappresenta con sufficiente approssimazione la caratteristica termodinamica del materiale e può quindi essere impiegata per il calcolo del bilancio ponderale e termico nel seguito descritto. Deve essere tuttavia sottolineato che tale valore approssima la caratteristica termodinamica del materiale solo quando l'elemento che costituisce il supporto o la fase disperdente



non sia soggetto ad ossidoriduzione esso stesso o non reagisca con la forma ridotta e/o ossidata dell'elemento ossidoriducete per formare altre fasi o composti con relativo sviluppo e/o assorbimento di calore di formazione che andrebbe a sommarsi a quello proprio dell'elemento ossidoriducete..

E' inoltre necessario aggiungere che le reazioni riportate in tabella 1 sono teoriche, e andrebbero corrette per il reale fattore di avanzamento della reazione di ossidoriduzione nelle condizioni sperimentali impiegate.

Disporre di misure sperimentali del calore scambiato durante l'ossidoriduzione del solido nelle condizioni di reazione, che possono essere misurate con strumenti tipo DSC (Differential Scanning Calorimeter) o DTA (Differential Thermal Analyser), permette una miglior definizione del bilancio nel seguito impostato.

Tabella 1

	Forma ossidata	Forma ridotta		Dhox (kcal/mole)	Dhred (kcal/mole)	DH° (kcal/mole)
A	2 CeO ₂	= 1 Ce ₂ O ₃	+ 0,5 O ₂	-247,9	-434,9	60,9
F	1 Fe ₂ O ₃	= 2 FeO	+ 0,5 O ₂	-196,5	-63,3	69,9
G	1 Fe ₃ O ₄	= 3 Fe	+ 2 O ₂	-265,8	0	265,8
H	1 Fe ₃ O ₄	= 3 FeO	+ 0,5 O ₂	-265,8	-195	70,8
I	1 MoO ₃	= 1 MoO ₂	+ 0,5 O ₂	-178,1	-140,8	37,3
L	1 NiO	= 1 Ni	+ 0,5 O ₂	-57,3	0	57,3
M	2 PrO ₂	= 1 Pr ₂ O ₃	+ 0,5 O ₂	-229,9	-435,7	24,1
P	1 V ₂ O ₅	= 1 V ₂ O ₃	+ 1 O ₂	-370,9	-291,3	79,6
Q	1 WO ₃	= 1 WO ₂	+ 0,5 O ₂	-201,4	-140,9	60,5

E' quindi possibile impostare un bilancio ponderale/termico con riferimento alla figura 1 che, assunte valide tutte le approssimazioni sopra menzionate e tutte le operazioni unitarie introdotte caratterizzate da un'efficienza del 100%, può essere reso autoconsistente da un punto di vista termico bilanciando l'endotermicità globale delle zone di reazione 1 e 2 con l'unità supplementare di sostegno termico.

Per il bilancio ponderale, riportato nella tabella 2 ed esplicitato per i principali

componenti, è stata presa come base del calcolo, la formazione di 50 t/h di idrogeno (linea 2), e l'impiego di un elemento con le proprietà termodinamiche riportate nella riga I della tabella 1, nell'ipotesi di supportare l'ossido indicato con il 50% in peso di un carrier.

Tabella 2

Linea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	t/h	t/h	t/h	t/h	T/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h
H2		50			8,5					
H2O	450			225			76,9			
CO2				275						
CO										
M								3200	3200	
MO										3600
N2						222,4	222,4			
O2						68,3				
CH4			100							
carrier								3200	3200	3200
Totale	450	50	100	500	8,5	290,7	299,3	6400	6400	6800

Dai dati di tabella 2 risulta che è possibile ottenere da 100 t/h di metano una produzione netta di idrogeno di 41,5 t/h, caratterizzato da una purezza del 100%. Le 41,5 t/h di H2 sono date dalla produzione di 50 t/h nella zona di reazione 1 e dal consumo di 8,5 t/h nell'unità di sostegno termico; contemporaneamente si ha la formazione di una corrente concentrata di CO2 ed H2O priva di inerti da 500 t/h, questo facendo ricircolare 6400-6800 t/h di solido tra le 2 zone di reazione.

Viene pertanto sottolineato che aspetto vantaggioso del procedimento proposto è nella produzione dei gas di riduzione del solido (CO2 ed H2O) e nella produzione di H2 in zone separate per cui sono notevolmente ridotti i costi di separazione e purificazione dell'idrogeno.

Note le caratteristiche termodinamiche del solido è possibile stimare i livelli termici delle due zone di reazione. Nella tabella 3 che segue sono riportate le

temperature relative alle linee 8, 9 e 10 calcolate per alcune valori di DH° . I calcoli sono stati svolti assumendo di tralasciare in prima approssimazione i calori sensibili delle correnti gassose e di attribuire il trasporto di calore nel sistema solo alla movimentazione del solido, caratterizzato da un calore specifico (cp) pari a $0,25 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$. Nella situazione descritta il trasporto di calore con il solido è prevalente, per effetto di massa, rispetto al calore legato alle correnti gassose, inoltre i calori sensibili delle correnti gassose possono essere recuperati mediante adeguati scambi termici tra le correnti in ingresso ed in uscita dalle due zone di reazione.

Tabella 3

	DH° (kcal/mole)	Linea 8 ($^\circ\text{C}$)	Linea 9 ($^\circ\text{C}$)	Linea 10 ($^\circ\text{C}$)
A	37	700	565	399
B	56	700	657	691
C	61	600	539	618
D	70	600	443	778

Si osserva che al variare del calore scambiato dal solido viene modificato il profilo termico delle due zone di reazione, raggiungendo ad esempio nell'ipotesi di impiego di un elemento con le caratteristiche termodinamiche riportate in tabella 3 alla riga B un profilo sostanzialmente piatto.

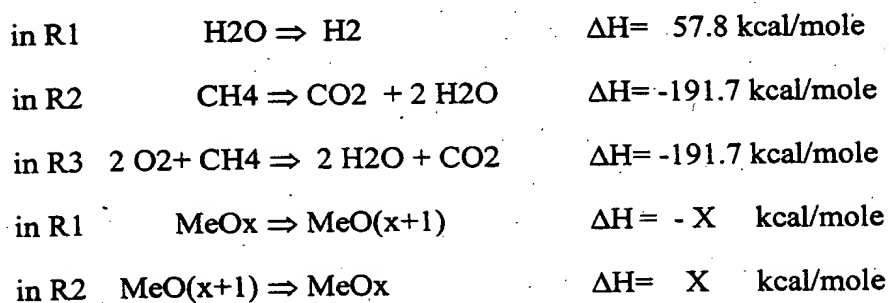
E' degno di nota anche il fatto che la temperatura dell'intero ciclo di produzione dell'idrogeno è normalmente inferiore a quella tipicamente impiegata negli attuali processi di produzione di idrogeno per steam reforming o autothermal reforming di metano, costituendo aspetto vantaggioso del procedimento propo-

sto.

Esempio 2

Con riferimento al disegno riportato in Figura 2, R1 ed R2 rappresentano rispettivamente la prima zona di reazione (produzione di H₂) e la seconda zona di reazione (riduzione dell'ossido con metano), mentre R3 rappresenta l'unità supplementare di sostegno termico in cui viene utilizzato metano come combustibile in alternativa all'idrogeno.

Nella prima zona di reazione (R1) entra acqua (linea 1) e si produce H₂ (linea 2). Alla seconda zona di reazione (R2) si alimenta metano (linea 3) e si ottengono i prodotti di combustione dello stesso: anidride carbonica ed acqua (linea 4). Nell'unità supplementare di sostegno termico (R3) si coalimentano metano (linea 5) e aria (linea 6) e si ottiene H₂O, anidride carbonica ed azoto (linea 7). Lo schema è completato dalle linee di trasporto che collegano le tre zone citate e che convogliano il solido ridotto uscente da R2 al reattore di produzione dell'idrogeno (linea 10), il solido ossidato all'unità supplementare di sostegno termico R3 (linea 9) ed il solido riscaldato nuovamente al reattore R2 (linea 8). In linea di principio le reazioni ipotizzate ed i relativi calori di reazioni possono essere stimati come segue:



dove X è una caratteristica legata alla natura chimica del solido, come meglio definito nell'esempio 1 e relativa tabella 1.

E' quindi possibile impostare un bilancio ponderale/termico con riferimento alla figura 2 che, assunte tutte le operazioni unitarie introdotte caratterizzate da

un'efficienza del 100%, può essere reso autoconsistente da un punto di vista termico bilanciando l'endotermicità globale delle zone di reazione 1 e 2 con l'unità supplementare di sostegno termico. Per il bilancio ponderale, riportato nella tabella 4 ed esplicitato per i principali componenti, è stata presa come base del calcolo, la formazione di 50 t/h di idrogeno (linea 2), e l'impiego di un elemento con le proprietà termodinamiche riportate nella riga I della tabella 1, nell'ipotesi di supportare l'ossido indicato con il 50% in peso di un carrier.

Tabella 4

Linea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h
H ₂		50								
H ₂ O	450			225			46,4			
CO ₂				275			56,7			
CO										
M										3200
MO								3600	3600	
N ₂						268,2	268,2			
O ₂						82,4				
CH ₄			100		20,6					
carr								3200	3200	3200
Totale	450	50	100	500	20,6	350,6	371,2	6800	6800	6400

Dai dati di tabella 4 si osserva che è possibile ottenere da 121 t/h di metano, in parte impiegato per ridurre il solido ed in parte impiegato nell'unità di sostegno termico, una produzione di idrogeno di 50 t/h (linea 2), contemporaneamente alla formazione di una corrente concentrata di CO₂ ed H₂O priva di inerti da 500 t/h (linea 4), questo facendo ricircolare 6400-6800 t/h di solido tra le zone di reazione.

Note le caratteristiche termodinamiche del solido è poi possibile stimare i livelli termici delle due zone di reazione. Nella tabella 5 che segue sono riportate le temperature relative alle linee 8, 9 e 10 calcolate per l'ossidoriduzione ri-

portata alla riga I in tabella 1. I calcoli sono stati svolti assumendo di tralasciare in prima approssimazione i calori sensibili delle correnti gassose, e di attribuire il trasporto di calore nel sistema solo alla movimentazione del solido, caratterizzato da un calore specifico (cp) pari a 0,25 cal/g/°C. Nella situazione descritta il trasporto di calore con il solido è prevalente, per effetto di massa, rispetto a quello delle correnti gassose, inoltre i calori sensibili delle correnti gassose possono essere recuperati mediante adeguati scambi termici tra le correnti in ingresso ed in uscita dalle due zone di reazione.

Tabella 5

Riga Tab.1	DH° (kcal/mole)	Linea 8 (°C)	Linea 9 (°C)	Linea 10 (°C)
I	37	534	399	700

Esempio 3

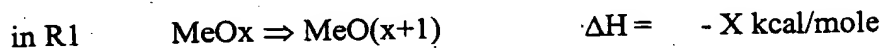
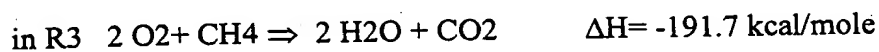
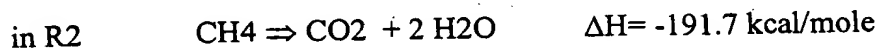
Con riferimento al disegno riportato in Figura 2, R1 ed R2 rappresentano rispettivamente la prima zona di reazione (produzione di CO) e la seconda zona di reazione (riduzione dell'ossido con metano), mentre R3 rappresenta l'unità supplementare di sostegno termico in cui viene utilizzato metano come combustibile.

Nella prima zona di reazione (R1) entra CO₂ (linea 1) e si produce CO (linea 2). Alla seconda zona di reazione (R2) si alimenta metano (linea 3) e si ottengono i prodotti di combustione dello stesso: CO₂ ed H₂O (linea 4). Nell'unità supplementare di sostegno termico (R3) si coalimentano metano (linea 5) e aria (linea 6) e si ottengono H₂O, anidride carbonica ed azoto (linea 7).

Lo schema è completato dalle linee di trasporto che collegano le tre zone citate e che convogliano il solido ridotto uscente da R2 al reattore di produzione del

gas di sintesi (linea 10), il solido ossidato all'unità supplementare di sostegno termico R3 (linea 9) ed il solido riscaldato nuovamente al reattore R2 (linea 8).

In linea di principio le reazioni ipotizzate ed i relativi calori di reazioni possono essere stimati come segue:



dove X è una caratteristica legata alla natura chimica del solido, come meglio definito nell'esempio 1 e relativa tabella 1.

E' quindi possibile impostare un bilancio ponderale/termico con riferimento alla figura 2 che, assunte tutte le operazioni unitarie introdotte caratterizzate da un'efficienza del 100%, può essere reso autoconsistente da un punto di vista termico bilanciando l'endotermicità globale delle zone di reazione 1 e 2 con l'unità supplementare di sostegno termico. Per il bilancio ponderale, riportato nella tabella 6 ed esplicitato per i principali componenti, è stata presa come base del calcolo, la formazione di ca. 140 t/h di CO (linea 2) e l'impiego di un elemento con le proprietà termodinamiche riportate nella riga I della tabella 1, nell'ipotesi di supportare l'ossido indicato con il 50% in peso di un carrier.

Tabella 6

Linea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h	t/h
H ₂										
H ₂ O				45			18,5			
CO ₂	220			55			22,6			
CO		140								
M										640
MO								720	720	
N ₂						106,9	106,9			
O ₂						32,8				
CH ₄			20		8,2					
Carr								640	640	640
Totale	220	140	20	100	8,2	139,7	147,9	1360	1360	1280

Si sottolinea che è possibile ottenere da ca. 28 t/h di metano, in parte impiegato per ridurre il solido ed in parte nell'unità di sostegno termico, una produzione di CO di 140 t/h (linea 2), questo facendo ricircolare 1280-1360 t/h di solido tra le due zone di reazione. Da 140 t di CO si possono sviluppare 112.000 Nm³ di H₂ secondo processi noti nello stato dell'arte.

Esempio 4

Con riferimento al disegno riportato in Figura 2, R1 ed R2 rappresentano rispettivamente la prima zona di reazione (produzione di H₂) e la seconda zona di reazione (riduzione dell'ossido con metano), mentre R3 rappresenta l'unità supplementare di sostegno termico in cui viene utilizzato idrogeno come combustibile.

Nella prima zona di reazione (R1) entra acqua (linea 1) e si produce H₂ (linea 2). Alla seconda zona di reazione (R2) si alimenta metano (linea 3) e si ottengono i prodotti di combustione dello stesso: anidride carbonica ed acqua (linea 4). Nell'unità supplementare di sostegno termico (R3) si coalimentano idrogeno (linea 5) e aria (linea 6) e si ottiene H₂O ed azoto (linea 7).

MAY

Lo schema è completato dalle linee di trasporto che collegano le tre zone citate e che convogliano il solido ridotto uscente da R2 al reattore di produzione dell'idrogeno (linea 10), il solido ossidato all'unità supplementare di sostegno termico R3 (linea 9) ed il solido riscaldato nuovamente al reattore R2 (linea 8).

In linea di principio le reazioni ipotizzate ed i relativi calori di reazioni possono essere stimati come segue:

in R1	$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2$	$\Delta H = 57.8 \text{ kcal/mole}$
in R2	$\text{CH}_4 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -191.7 \text{ kcal/mole}$
in R3	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -57.8 \text{ kcal/mole}$
in R1	$\text{MeOx} \Rightarrow \text{MeO}(x+1)$	$\Delta H = -X \text{ kcal/mole}$
in R2	$\text{MeO}(x+1) \Rightarrow \text{MeOx}$	$\Delta H = X \text{ kcal/mole}$

dove X è una caratteristica legata alla natura chimica del solido, come meglio definito nell'esempio 1 e relativa tabella 1.

E' quindi possibile impostare un bilancio ponderale/termico con riferimento alla figura 2 che, assunte tutte le operazioni unitarie introdotte caratterizzate da un'efficienza del 100%, può essere reso autoconsistente da un punto di vista termico bilanciando l'endotermicità globale delle zone di reazione 1 e 2 con l'unità supplementare di sostegno termico. Per il bilancio ponderale, riportato nella tabella 7 ed esplicitato per i principali componenti, è stata presa come base del calcolo, la formazione di 150.000 Nmc/h di idrogeno equivalenti a 13,4 t/h (linea 2) e l'impiego di un elemento con le proprietà termodinamiche riportate nella riga I della tabella 1, nell'ipotesi di supportare l'ossido indicato con il 50% in peso di un carrier. Tale solido è quindi caratterizzato da un contenuto di ossigeno reversibile pari a 5.9 %.

Degno di nota è che si consumano solo 37.500 Nmc/h di metano per una produzione netta di idrogeno di 124.373 Nmc/h, questo facendo ricircolare 1.714-1.821 t/h di solido tra le due zone di reazione.

Con lo schema proposto il consumo specifico di metano, in termini di energia per volume di H₂ è pari a 2,56 Gcal per una produzione netta di 1.000 Nmc di H₂, utilizzando per il metano un potere calorifico inferiore di 8.500 kcal/Nmc; inoltre l'emissione specifica di CO₂ è pari a ca. 300 Nmc per 1000 Nmc di H₂ prodotti. Quest'ultimo valore rappresenta un aspetto vantaggioso del presente procedimento in termini di efficienza ambientale, in quanto tale valore si colloca ben al di sotto dei rilasci tipici di CO₂ nell'ambiente degli altri processi noti per la produzione di H₂. A titolo esemplificativo lo steam reforming del metano è caratterizzato da un'emissione specifica di CO₂ tipicamente superiore a 360 Nmc per 1000 Nmc di H₂ (Modern Production Technologies in Nitrogen 1997 CRU Publishing Ltd pagg. 102-115).

Tabella 7

Linea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	Nmc/h	t/h	t/h	t/h
H ₂		150000			25627					
H ₂ O	150000			75000			25627			
CO ₂				37500						
CO										
M										857
MO								964	964	
N ₂						47654	47654			
O ₂						12814				
CH ₄			37500							
carrier								857	857	857
Totale	150000	150000	37500	112500	25627	60468	73281	1821	1821	1714

Esempio 5 (comparativo)

Nella tabella 8, che segue, sono riportati i consumi energetici per diverse configurazioni di processo relative alla produzione di idrogeno da steam reforming di gas naturale, applicabili ad impianti di capacità di produzione di H₂ fino a 566.000 Nmc/h; i dati sono disaggregati tra consumo energetico dovuto all'impiego di gas naturale come combustibile (fuel) e come materia prima (feed) e sono dettagliati per tre configurazioni di processo tipiche (Modern Production Technologies in Nitrogen 1997 CRU Publishing Ltd pagg. 102-115), dove il caso base è caratterizzato da una temperatura di uscita del reformer di 850°C, un rapporto vapore su carbonio 3,2 e da un'efficienza dell'unità di PSA dell' 86%. Dai dati esposti si osserva che caratteristica vantaggiosa del procedimento proposto nella presente invenzione è il consumo energetico specifico di gas naturale che risulta pari a 2,56 Gcal / 1.000 Nmc di H₂ (dati in esempio 4), inferiore ai valori rappresentativi del processo di steam reforming esplicitati in tabella 8.

Tabella 8

Consumi per 1000 Nmc di H ₂			
	caso base	caso base + low temperature shift conversion	caso base + pre reformer
Feed (Gcal)	3,15	3,02	3,15
Fuel (Gcal)	0,81	0,97	0,71
Feed + Fuel (Gcal)	3,96	3,99	3,85
Steam export (t)	1,08	1,12	0,90

Esempio 6

Un aliquota di un solido contenente 61%Fe₂O₃ e 39% di CeO₂ (1732) dopo ossidazione in aria a 800°C è stato sottoposto in termobilancia ad un ciclo di riduzione con metano 100% in condizioni di temperatura isoterma a 780°C. Il

tracciato ottenuto è stato confrontato con quelli relativi ad aliquote di altri solidi a pari contenuto di Fe_2O_3 ma con rispettivamente 39% di Al_2O_3 , SiO_2 , MgO e ZrO_2 .

Il confronto è evidenziato in Figura 3, dove viene riportata la perdita in peso (ossigeno rilasciato) in funzione del tempo della prova. Il campione ossidato è stato flussato con azoto fino a 102.5 minuti, dopo i quali si è cambiato il flusso sul campione da azoto a metano.

I risultati ottenuti rendono evidente che il solido che contiene CeO_2 , a parità di condizioni, reagisce con metano in modo più rapido ed efficace rispetto ai solidi che contengono altri disperdenti dell'ossido di ferro.

Esempio 7

In microreattore a letto fisso a 750°C e pressione atmosferica con una velocità spaziale pari a 150 (GHSV) vengono caricati 6.6 g di un solido contenente 61% Fe_2O_3 e 39% di CeO_2 (Solido 1732). Il solido viene sottoposto al seguente esperimento:

ossidazione in aria a 750°C , GHSV=150, tempo=60min;

spurgo in azoto;

riduzione in metano al 100%, a 750°C e GHSV=150 per un tempo di 60min;

spurgo in azoto;

ossidazione in azoto saturato con acqua a 80°C , a 750°C per 120min;

riduzione in metano al 100%, a 750°C e GHSV=150 per un tempo di 20min;

misurando una conversione del metano del 19%.

Un solido contenente 61% di Fe_2O_3 , 5% di Cr_2O_3 ed essendo il restante CeO_2

(1786) è stato sottoposto allo stesso esperimento del solido 1732, ottenendo una conversione del metano del 26%.

Il Cr costituisce un promotore di combustione del metano del materiale a base di ferro e cerio.

Esempio 8

7.5 g di un solido contenente il 50% in peso di CoMoO_4 essendo il restante CeO_2 , dopo calcinazione a 800°C in muffola, viene caricato in microreattore a letto fisso e sottoposto ad un ciclo di riduzione con metano al 100%, a 750°C , $\text{GHSV}=150$, misurando on line gli effluenti di reazione con analisi gascromatografica. Dopo ca. 260 minuti di reazione il metano viene convertito al 22.5%; nell'effluente di reazione si rileva la presenza di CO_2 pari a 6.5%vol, CO 8.9%vol, H_2O 12.0%vol, $\text{H}_2=18.7\%$ vol, essendo il restante metano non reagito. Terminata l'alimentazione di metano, il solido viene flussato in azoto per ca. 60 min, per eliminare le tracce residue di metano e dei prodotti di reazione e nel seguito alla stessa temperatura di 750°C viene flussato con una corrente di 30 ml/min di azoto che, prima di entrare nel reattore attraversa un saturatore con acqua mantenuto alla temperatura di 90°C . Nell'effluente del reattore si rileva la presenza di H_2 . La quantità di H_2 sviluppata dall' H_2O produce un'ossidazione del solido, che corrisponde a 1.7% in peso di ossigeno acquisito dal solido.

Esempio 9

Con riferimento al disegno riportato in Figura 4 R1 ed R2 rappresentano rispettivamente la prima zona di reazione (produzione di H_2) e la seconda zona

di reazione (riduzione dell'ossido con metano), R3 rappresenta l'unità complementare alle precedenti zone (generazione di calore) mentre SS1 rappresenta la sezione separazione.

Nella prima zona di reazione (R1) viene alimentata acqua (linea 1) e si produce H_2 (linea 2). Alla seconda zona di reazione (R2) si alimenta metano (linea 3) e si ottengono come prodotti di combustione CO_2 , H_2O , CO e H_2 (linea 4). Questo stream è inviato alla sezione separazione SS1 da cui vengono eliminati gli stream costituiti da H_2O (linea 4a) e CO_2 (linea 4b) e recuperata la corrente di $CH_4 + CO + H_2$ (linea 4c1) che è ripartita fra la zona di sostegno termico R3 e il suddetto reattore R2 (rispettivamente linea 4c1/1 e linea 4c1/2). Alla stessa unità R3, oltre alla suddetta corrente di $CH_4 + CO + H_2$, viene inviata aria (linea 6), ottenendo H_2O , CO_2 ed azoto (linea 7). Lo schema è completato dalle linee di trasporto che collegano le tre zone citate e che convogliano il solido ossidato uscente dalla zona R1 all'unità supplementare di sostegno termico R3 (linea 9), il solido riscaldato uscente da questa alla zona di riduzione R2 (linea 8) ed il solido ridotto scaricato da questa nuovamente al reattore di produzione dell'idrogeno (linea 10).

La sezione SS1 è in particolare costituita da (fig. 4A): a) un condensatore parziale (E1) che permette l'eliminazione dell'acqua (linea 4a) prodotta dall'operazione di riduzione condotta in R2; b) un'unità di separazione a membrane (M1), che permette l'eliminazione della CO_2 (linea 4b) e il recupero dello stream costituito dal CO , H_2 e CH_4 presenti nell'effluente da R2 (linea 4c); la sezione non comprende l'apparecchiatura AD1 e le linee di uscita previ-

ste dal relativo esercizio.

Le reazioni ipotizzate, i relativi calori di reazione, i calori di formazione delle fasi ossidate e ridotte tra loro in equilibrio e altre proprietà dei composti in gioco possono essere stimati come segue (Thermodynamics of Organic Compounds – D.Stull, E Westrum.):

in R1	$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	$\Delta H = 57.8 \text{ kcal/mole}$	
in R2	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -191.7$	“
in R3	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = - 57.8$	“
in R3	$\text{CH}_4 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -191.7$	“
in R3	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H = -67,6$	“
in R1	$\text{MeO}_x + 1/2 \text{O}_2 \Rightarrow \text{MeO}_{(x+1)}$	$\Delta H = - X$	“
in R2	$\text{MeO}_{(x+1)} \Rightarrow \text{MeO}_x + 1/2 \text{O}_2$	$\Delta H = X$	“

dove X è una caratteristica legata alla natura chimica del solido.

E' quindi possibile impostare un bilancio ponderale/termico con riferimento alla figure 4/4A che può essere reso autoconsistente da un punto di vista termico bilanciando l'endotermicità globale delle zone di reazione 1 e 2 con l'unità complementare di sostegno termico 3, evidenziando che la sezione SS1 non necessita di forniture di calore.

Nella tabella 9 allegata è riportato il bilancio ponderale, esplicitato per i principali componenti; è stata presa come base del calcolo la produzione di 100.000 Nm³/h di idrogeno e l'impiego di ossidi di ferro le cui proprietà termodinami-

che sono riportate nelle righe E e F della tabella 1, nell'ipotesi di supportare l'ossido indicato con il 40 % in peso di un carrier (tipicamente ceria).

MMP

Si segnala che la separazione della maggior parte dell'acqua presente nell'effluente dal reattore R1 (linea 2) è effettuata mediante uno dei tradizionali sistemi di raffreddamento con successiva/contemporanea separazione della fase gas (specificamente linea 2a: H_2) dalla fase liquida (specificamente linea 2b: H_2O) generatasi per raffreddamento; il complesso in oggetto non è riportato nella suddetta fig. 4.

Si segnala inoltre che una piccola quantità di acqua presente nella corrente effluente da R2 viene separata anche a seguito di un raffreddamento e una successiva operazione di separazione fase gas - fase liquida effettuati sulla linea 4c in uscita da M1, dopo la separazione della CO_2 . La fig. 4A non riporta schematicamente tali operazioni; nella tab. 2 la colonna 4a è riferita alla corrente acquosa separata dal condensatore E1, mentre la colonna 4a' è riferita alla corrente acquosa separata successivamente operando sulla linea 4c.

Il processo è condotto a 20 kg/cm².

Note le caratteristiche termodinamiche del solido in gioco è possibile stimare i livelli termici delle tre zone di reazione. Nella tabella che segue sono riportate le temperature calcolate relative alle linee 8, 9 e 10:

- a) $R1 \Rightarrow 680\text{ }^{\circ}\text{C}$
- b) $R2 \Rightarrow 848\text{ }^{\circ}\text{C}$
- c) $R3 \Rightarrow 735\text{ }^{\circ}\text{C}$

E' degno di nota il fatto che la temperatura dell'intero ciclo di produzione considerato è normalmente inferiore a quella tipicamente impiegata negli attuali processi di produzione di idrogeno per steam reforming o autothermal refor-



ming di metano, costituendo aspetto vantaggioso del procedimento proposto.

Nella fig. 5 è riportato uno schema operativo alternativo a quello precedentemente illustrato e riportato dalla fig. 1, con allocazione della zona reattiva di sostegno termico R3 a valle di R2: il materiale solido effluente da R3 alimenta R1.

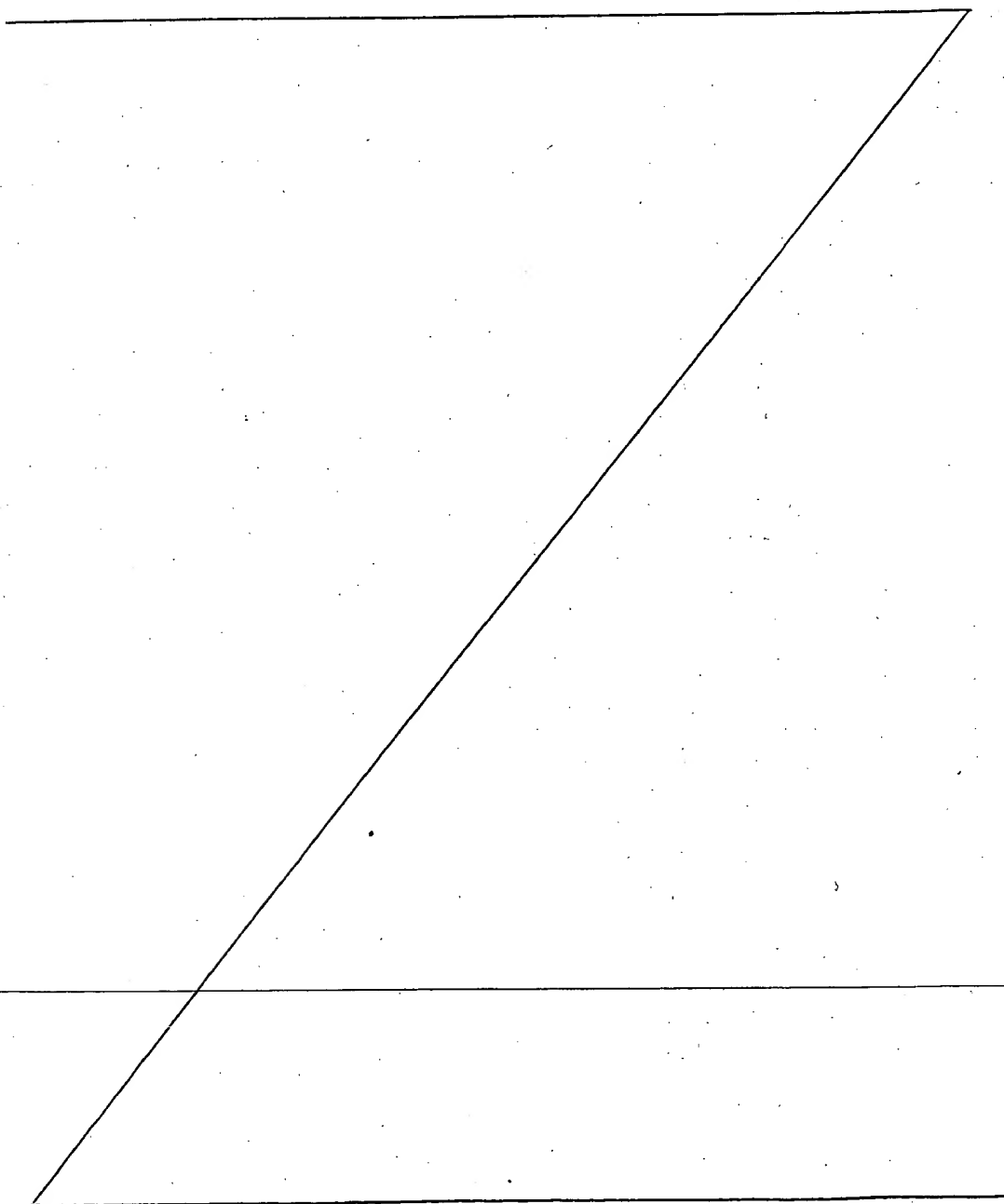


Tabella 9

Linea	1 (mol/h)	2a (mol/h)	2b (mol/h)	3+4c1/2 (mol/h)	4c1/2 (mol/h)	3 (mol/h)	4 (mol/h)	4a (mol/h)	4a' (mol/h)	4a+4a' (mol/h)	4b (mol/h)	4c1 (mol/h)	4c1/1 (mol/h)	4c1/2 (mol/h)	5 (mol/h)	6 (mol/h)	7 (mol/h)	8 (mol/h)	9 (mol/h)	10 (mol/h)
H2		4.461,50			1.414,34		1.828,50					1.828,50	414,16	1.414,34						
H2O	5.533,00	892,30	4.461,50	875,56	8,64		3.251,15	3.233,98	6,03	3.239,99		11,16	2,53	8,64			508,68			
CO2			16,74		46,68		1.667,88				1.607,53	60,35	13,67	46,68			266,74			
CO					707,17		914,25					914,25	207,08	707,17						
M																				
MO																				
N2																				
CH4																				
Carrier																				
Totale(Wh)	96.449	25.069	9.296	15.773	57.460,00	27.390	30.070	58.260	109	58.369	70.747	35.410	8.020	27.390	-	240.220	212.550	3.604.776	3.569.086	3.497.706

Rivendicazioni

1. Processo per la produzione di idrogeno consistente nel sottoporre ad ossidazione un solido e nel trattare in una zona diversa la forma ossidata così prodotta con un idrocarburo.
 2. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti operazioni:
 - Ossidazione di un solido in una prima zona di reazione;
 - Passaggio della forma ossidata del solido in una zona di reazione nella quale si alimenta un idrocarburo, e reazione della stessa con tale idrocarburo;
 - Recupero della forma ridotta del solido e sua alimentazione alla prima zona di reazione;
 - Fornitura di calore.
 3. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione nel quale la fornitura di calore viene effettuata preferenzialmente nel corso di una delle ultime due operazioni.
 4. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che il solido, nella prima zona di reazione, viene fatto reagire con un agente scelto tra H_2O , e CO_2 o miscele delle due.
 5. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione caratterizzato dal fatto che il solido, nella prima zona di reazione, viene fatto reagire preferibilmente con H_2O .
-
6. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che il solido sottoposto ad ossidazione nella prima zona di reazione comprende almeno un elemento contraddistinto da almeno due di-

versi stati di ossidazione, stabili nelle condizioni di reazione.

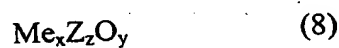
7. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che il solido, nelle due diverse situazioni, è ulteriormente caratterizzato da differenti ammontari di ossigeno e di entalpia ed è in grado di passare ciclicamente e continuamente dalla forma più ridotta alla forma più ossidata, e viceversa.

8. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione in cui nel solido è presente almeno un elemento ossidoriducibile come composto binario rispondente alla formula



dove Me è scelto tra Ce, Fe, W, Ni;

oppure come composti rispondenti alla formula



dove Me è uno o più elementi scelti fra: Ce, Pr, Co, Ni, Fe, Mo e W,

dove Z è uno o più elementi scelti fra Ce, Zr, V e Mo,

$$x \geq 1, y \geq 0 \text{ e } z \geq 1.$$


9. Processo per la produzione di idrogeno come da rivendicazione 8 dove Me è uguale a Fe.


10. Processo come da rivendicazione 9 dove il ferro è presente nel solido in quantità compresa fra il 20 ed il 60 % in peso.

11. Processo per la produzione di idrogeno come da rivendicazione 10 dove il

Fe è presente nel solido come composto binario insieme al composto binario di cerio e/o ai composti rispondenti alla formula (8) dove Me = Fe e Z = Ce..



- 
12. Processo per la produzione di idrogeno come da rivendicazione 11 dove un composto rispondente alla formula CeFeO_3 .
13. Processo per la produzione di idrogeno secondo almeno una delle rivendicazioni da 9 a 12 nel quale il solido contiene anche un metallo come promotore e scelto tra Pt, Pd, Au e Rh.
14. Processo come da rivendicazione 15 dove il promotore è in percentuale compresa fra lo 0,01 ed il 2 % in peso.
15. Processo per la produzione di idrogeno secondo almeno una delle rivendicazioni da 9 a 12 nel quale il solido contiene anche un metallo di transizione come promotore scelto fra Cr, Mn
16. Processo come da rivendicazione 15 dove il promotore è in quantità compresa fra lo 0,1 e 15 % in peso.
17. Processo per la produzione di idrogeno come da rivendicazione 12 e 16 dove è presente quale promotore il cromo.
18. Processo per la produzione di idrogeno come da rivendicazione da 8 a 17 dove la fase reattiva così ottenuta a sua volta è impiegabile come tale o opportunamente dispersa o supportata su composti quali silice, allumina, o altri ossidi puri come quello di magnesio, di calcio, di cerio, di zirconio, di titanio, di lantanio, ma anche miscele degli stessi.
19. Processo per la produzione di idrogeno come da rivendicazione da 8 a 18 dove la fase reattiva è presente in quantità dal 20 all' 80% in peso rispetto al composto che costituisce il supporto o la fase disperdente.
-
20. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che la forma ossidata del solido reagisce con un idrocarburo preferibilmente scelto fra gli idrocarburi alifatici.

- 
21. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione nel quale la reazione fra la forma ossidata del solido e l'idrocarburo alifatico viene effettuata preferibilmente quando tale idrocarburo alifatico è CH_4 .
22. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 2 nel quale la fornitura di calore avviene mediante l'utilizzo di un'unità supplementare di sostegno termico, interposta fra le due zone di reazione.
23. Processo per la produzione di idrogeno secondo la precedente rivendicazione nel quale la fornitura di calore viene realizzata utilizzando idrogeno come combustibile.
24. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 21 nel quale la fornitura di calore viene realizzata utilizzando metano come combustibile.
25. Processo per la produzione di idrogeno secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti operazioni:
- ossidazione di un solido in una prima zona di reazione: produzione di H_2 o di CO a seconda del composto ossidante;
 - passaggio della forma ossidata del solido ad una successiva zona di reazione in cui avviene la riduzione del solido per reazione dello stesso con un idrocarburo: combustione dell'idrocarburo con formazione di CO_2 , H_2O e sottoprodotti di combustione incompleta;
 - recupero della forma ridotta del solido e sua alimentazione alla successiva zona di reazione;
 - invio della fase gassosa prodotta durante la riduzione del solido ad una opportuna sezione di separazione che permette la separazione più o meno

completa dei prodotti di combustione completa (CO_2 e H_2O) dall'eventuale idrocarburo non convertito e dai sottoprodotti di combustione incompletaeventualmente formatisi;

- eventuale riciclo della suddetta corrente gassosa costituita alla zona di reazione in cui avviene la riduzione dell'ossido e/o a una ulteriore zona di reazione, onde conseguire il completamento della conversione della suddetta corrente a prodotti di combustione completa (CO_2 e H_2O)
- eliminazione dal ciclo dei prodotti di combustione completa (CO_2 e H_2O) provenienti dalla sezione purificazione.

SB/p

Il Mandatario Dr. *Marco Gennari* GENNARI

21 DIC. 2000

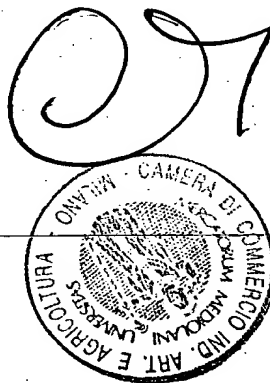


Figura 1

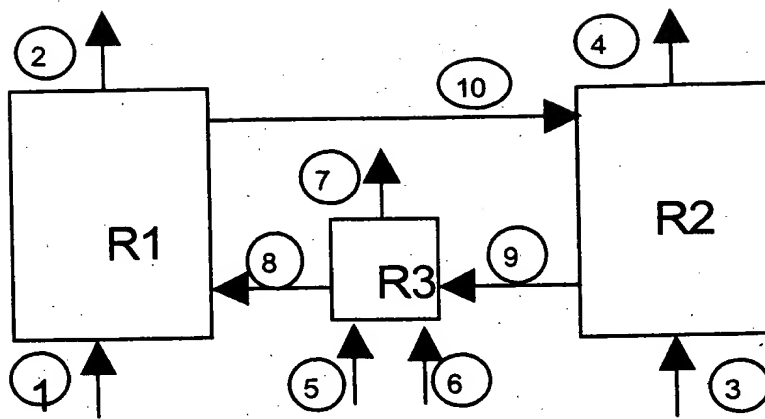
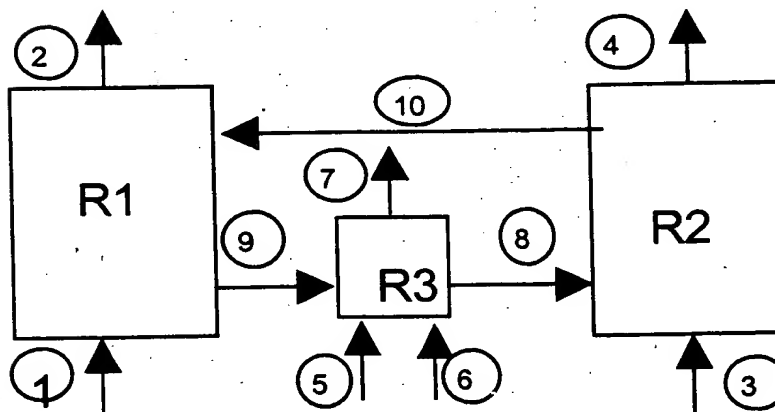


Figura 2



MI 2000A 002775

Manjuna

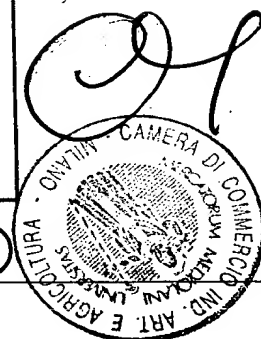
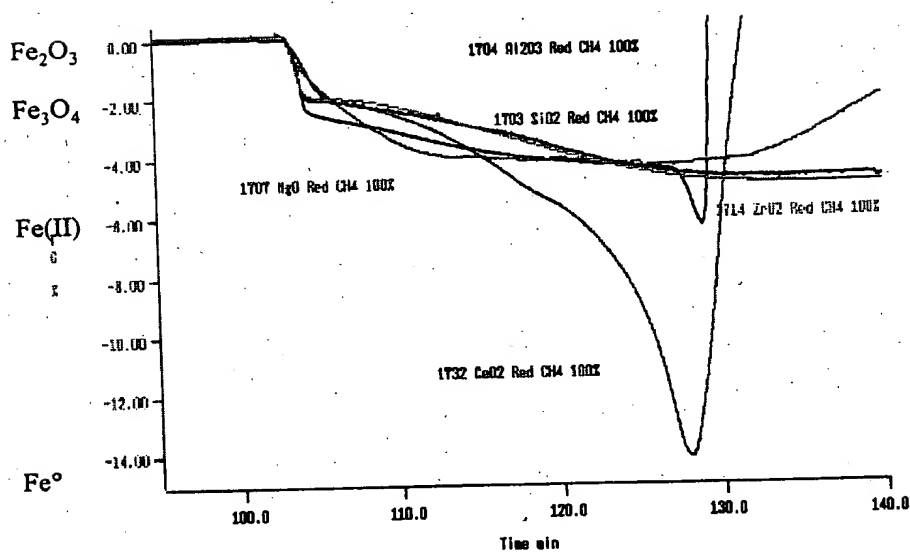


Figura 3: analisi termogravimetrica



Mangano

MI 2000A002775

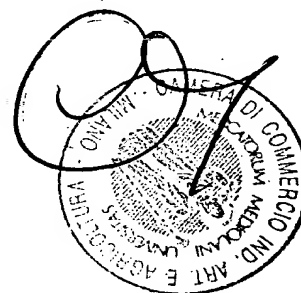
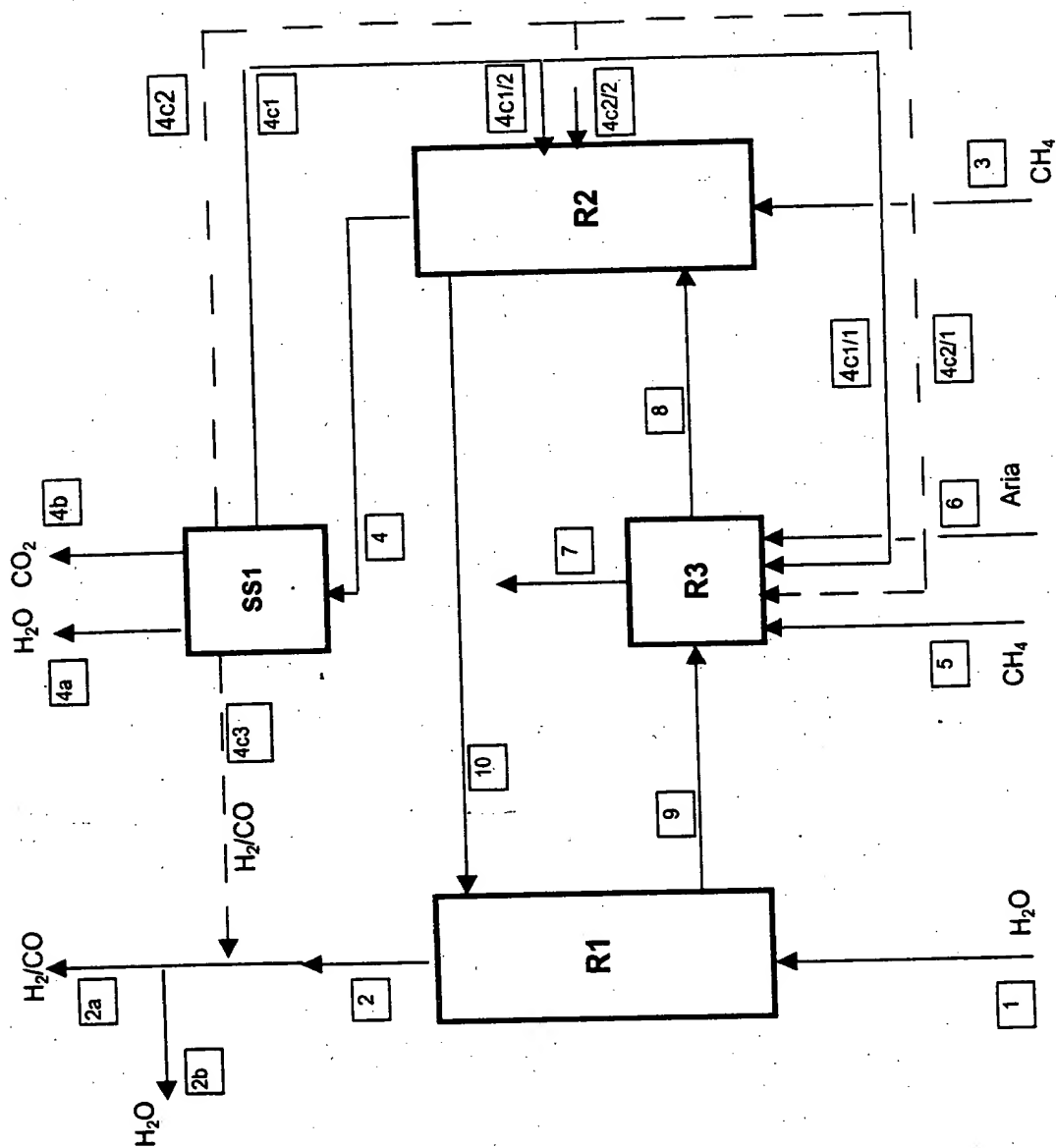


Figura 4



Money Inc.

MI 2000A002775

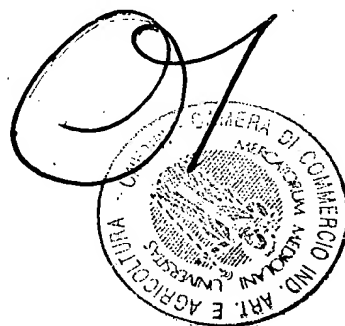
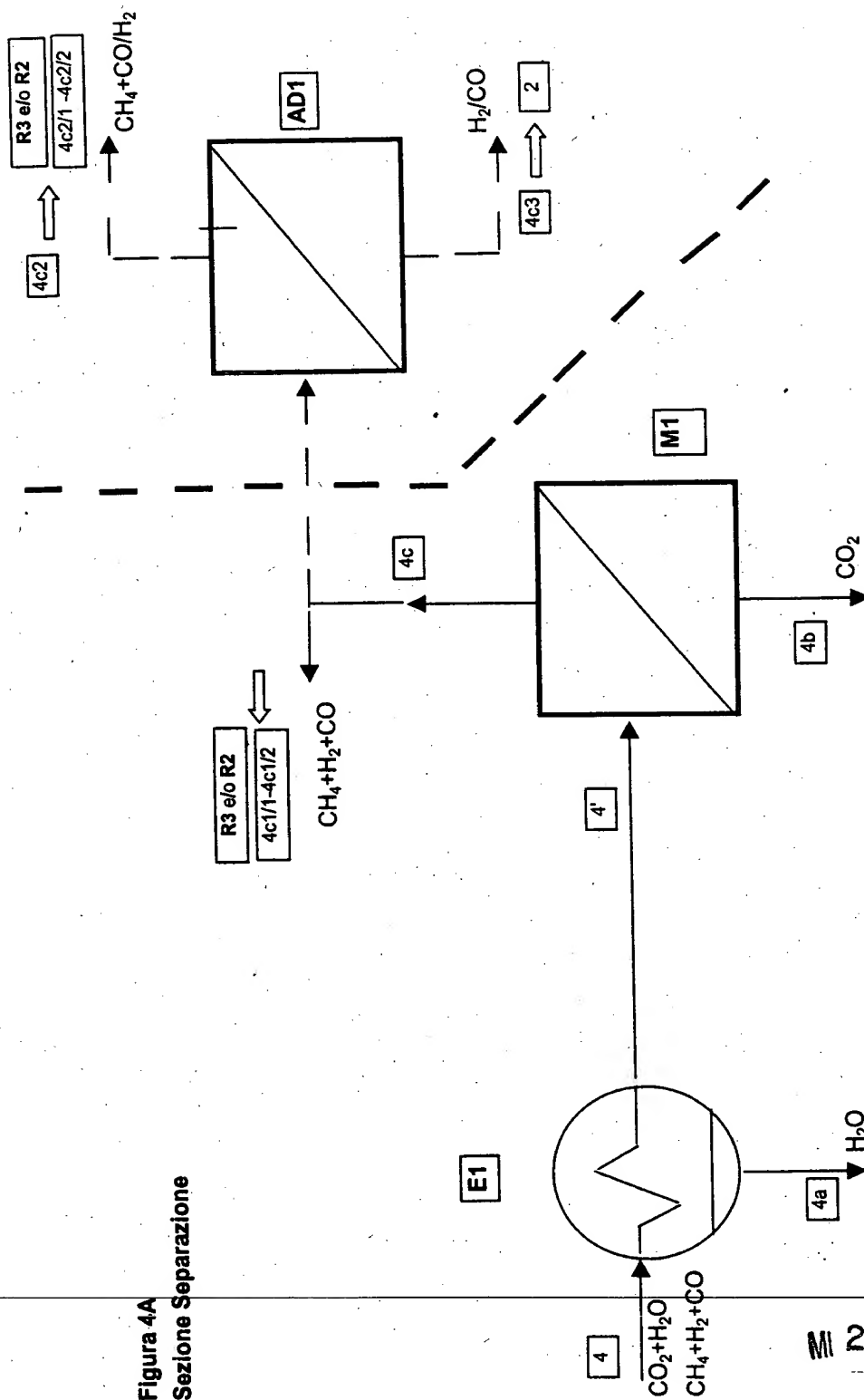
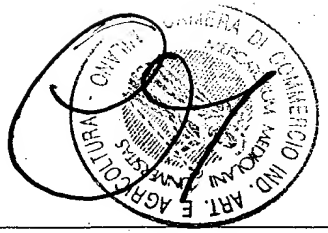


Figura 4A
Sezione Separazione

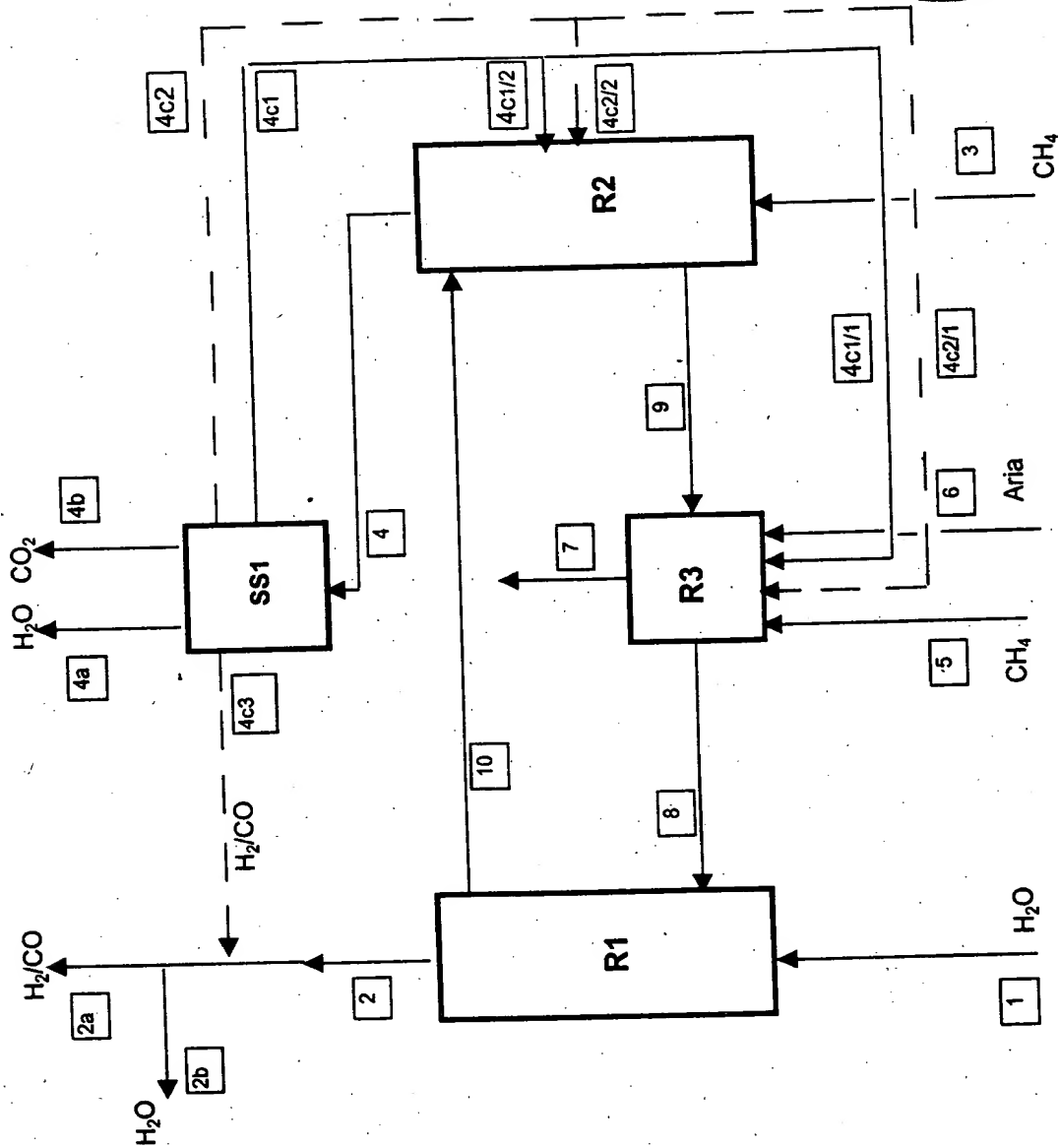


Mangano



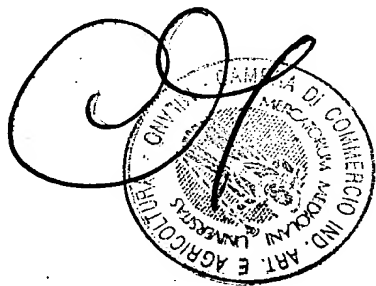
2000A002775

Figura 5



Mary Jane

2000A002775





22850

SERIAL NO: 09/810,561

FILING DATE: MARCH 19, 2001